

## WO9933566

Publication Title:

PHOTOCATALYST POWDER FOR ENVIRONMENTAL PURIFICATION,  
POLYMER COMPOSITION CONTAINING THE POWDER AND MOLDED  
ARTICLE THEREOF, AND PROCESSES FOR PRODUCING THESE

Abstract:

A photocatalytic powder for environmental clarification, comprising finely divided titanium dioxide particles having a coating of porous calcium phosphate formed on at least part of the surface of each titanium dioxide particle, wherein an anionic surface active agent is present at least on the interface between said coating of porous calcium phosphate and the titanium dioxide particle. This photocatalytic powder is produced by dispersing finely divided titanium dioxide  
2f9

particles in an aqueous slurry containing an anionic surface active agent, and then forming a coating of porous calcium phosphate on at least part of the surface of each titanium dioxide particle. This photocatalytic powder is used, for example, by supporting it in an organic polymer shaped article.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>



<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>B01J 35/02, 31/38</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO99/33566</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1999年7月8日 (08.07.99)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP98/05959 <b>(22) 国際出願日</b> 1998年12月25日 (25.12.98) <b>(30) 優先権データ</b> 特願平9/366295 1997年12月25日 (25.12.97) JP 60/088,881 1998年6月11日 (11.06.98) US <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 工業技術院長が代表する日本国(JAPAN as represented by DIRECTOR GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)[JP/JP] 〒100-0013 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo, (JP) 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒105-0012 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo, (JP) <b>(71) 出願人 ; および</b> <b>(72) 発明者</b> 埴田博史(TAODA, Hiroshi)[JP/JP] 〒465-0097 愛知県名古屋市長東区平和が丘一丁目70番地 猪子石住宅4棟301号 Aichi, (JP)		野浪 亨(NONAMI, Toru)[JP/JP] 〒465-0097 愛知県名古屋市長東区平和が丘一丁目70番地 猪子石住宅1棟302号 Aichi, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ)</b> 伊藤 桂(ITO, Katsura)[JP/JP] 萩原浩行(HAGIHARA, Hiroyuki)[JP/JP] 長野県塩尻市大字宗賀1 〒399-6461 昭和電工株式会社 総合研究所 塩尻研究室内 Nagano, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio) 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーボート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP)  <b>(81) 指定国</b> CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54) Title:</b> PHOTOCATALYST POWDER FOR ENVIRONMENTAL PURIFICATION, POLYMER COMPOSITION CONTAINING THE POWDER AND MOLDED ARTICLE THEREOF, AND PROCESSES FOR PRODUCING THESE  <b>(54) 発明の名称</b> 環境浄化用光触媒粉体、該粉体含有重合体組成物およびその成形品、ならびにそれらの製造方法  <b>(57) Abstract</b> A photocatalyst powder for environmental purification which comprises fine titanium dioxide particles and a porous coating layer of calcium phosphate formed on at least a part of the surface of the particles, and in which an anionic surfactant is present at least at the interface between the surface of the fine titanium dioxide particles and the porous coating layer of calcium phosphate. The photocatalyst powder is produced by dispersing fine titanium dioxide particles in an aqueous slurry containing an anionic surfactant and then forming a porous coating layer of calcium phosphate on the surface of the fine particles. This photocatalyst powder is used, for example, after having been supported on a molded organic polymer.		

二酸化チタン微粒子の表面の少なくとも一部にが多孔質リン酸カルシウムの被覆層が形成されてなる粉体から構成されており、二酸化チタン微粒子表面と該多孔質リン酸カルシウムの被覆層との少なくとも界面に陰イオン界面活性剤が存在している環境浄化用光触媒粉体。この光触媒粉体は、陰イオン性界面活性剤を含む水性スラリー中において二酸化チタン微粒子を分散処理し、次いで、この微粒子表面に多孔質リン酸カルシウムの被覆層を形成することにより製造される。この光触媒粉体は、例えば、有機重合体成形品に担持せしめて使用される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シェラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	MN モンゴル	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MW マラウイ	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	PL ポーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PT ポルトガル	
CY キプロス	KG キルギスタン	RO ルーマニア	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RU ロシア	
DE ドイツ	KR 韓国	SD スーダン	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SE スウェーデン	
EE エストニア	LC セントルシア		

## 明 細 書

環境浄化用光触媒粉体、該粉体含有重合体組成物およびその成形品、  
ならびにそれらの製造方法

### 技術分野

本発明は、悪臭の除去や空気中の有害物質または汚れの分解除去、排水処理や浄水処理、あるいは水の殺菌や殺藻などを行うための環境浄化材料として用いられ、特に有機繊維やプラスチックなどへの練り込み、または埋め込みなどにより添加された形態で使用するのに適した環境浄化用光触媒粉体およびその製造方法；該粉体を含有する重合体組成物；該重合体組成物の成形品および該成形品の製造方法に関する。

### 技術背景

従来、悪臭を防止ないし除去する方法あるいは空気中の有害物質を除去する方法として酸やアルカリなどの吸収液や吸着剤などに吸収する方法がよく用いられているが、この方法は廃液や使用済みの吸着剤の処理が問題で二次公害を起こす恐れがある。また、芳香剤を使用して悪臭を隠蔽する方法もあるが、芳香剤の臭いが食品に移ったりして芳香剤自体の臭いによる被害が出る恐れがあるなどの欠点を持っている（例えば、西田耕之助、平凡社「大百科事典」1巻、p. 136（1984）参照）。

酸化チタンに光を照射すると強い還元作用を持つ電子と強い酸化作用を持つ正孔とが生成し、接触してくる分子種を酸化還元作用により分解する。酸化チタンのこのような作用、すなわち光触媒作用を利用することによって、水中に溶解している有機溶剤、農薬や界面活性剤などの環境汚染物質、空気中の有害物質や悪臭などを分解除去することができる。この方法は酸化チタンと光を利用するだけで繰り返し使用することができる。反応生成物は無害な炭酸ガスなどであり、微生物を用いる生物処理などの方法に比べて、温度、pH、ガス雰囲気、毒性など

の反応条件の制約が少なく、しかも生物処理法では処理しにくい有機ハロゲン化合物や有機リン化合物のようなものでも容易に分解、除去できるという長所を持っている。

しかしながら、これまで行われてきた二酸化チタン光触媒による有機物の分解除去の研究では、光触媒として二酸化チタンの粉末がそのまま用いられていた（例えば、エー・エル・プルーデンおよびディ・エフ・オリス、ジャーナル・オブ・キャタリシス（A.L.Pruden and D.F.Ollis, Journal of Catalysis）82巻404（1983）；エイチ・ヒダカ、エイチ・ジョウ、ケイ・ノハラ、ジェイ・ザオ、ケモスフェア（H.Hidaka, H.Jou, K.Nohara, J.Zhao, Chemosphere）25 巻 1589（1992）；久保輝明、原田賢二、田中啓一、工業用水、第379号、12（1990）参照）。そのため、使用後の光触媒の回収が困難であるなど、取り扱いや使用が難しく、なかなか実用化することができなかった。そこで二酸化チタン光触媒を取り扱いの容易な繊維やプラスチックなどの媒体に練り込んで使用することが試みられたが、その強力な光触媒作用によって有害有機物や環境汚染物質だけでなく繊維やプラスチック自身も分解され極めて劣化しやすいため、繊維やプラスチックに練り込んだ形での使用は困難であった。

特開平9-239277号公報には、二酸化チタンの表面にアルミニウム、珪素、ジルコニウムなどの光不活性化化合物を島状に担持せしめた光触媒担体が提案されている。しかし、このような担持方法、つまり二酸化チタンの表面をアルミニウム、珪素、ジルコニウムなどの光不活性化化合物で処理して担持せしめる方法は、本来化粧品あるいは顔料の分野において二酸化チタンの触媒活性を大幅に減ずることを目的として開発されてきた手法であるが、酸化チタンと繊維やプラスチックとの反応を抑制しようとする、同時に光触媒としての働きも大幅に低減するという矛盾点がある。また、そうした表面処理二酸化チタンを光触媒とし、また抗菌、防かび材料として用いる場合、流水下などでは菌が光触媒に付着し難いため、光触媒効果が発揮し難く、効率が悪く、しかも耐久性に劣るという問題があった。

### 発明の開示

本発明の目的は、上記のような従来技術のもつ問題点に鑑み、悪臭の除去や、空気中の有害物質または汚れの分解除去、排水処理や浄化処理、抗菌や防かびなど、環境の浄化を効果的かつ経済的で安全に行うことができ、特に有機繊維やプラスチックなどの有機重合体媒体に練り込み、埋め込みなどにより担持せしめて使用した場合において、媒体の劣化を生じることなく耐久性の面からも優れた光触媒作用を示す環境浄化用粉体を提供することにある。

本発明の他の目的は、そのような環境浄化用光触媒粉体の製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、そのような環境浄化用光触媒粉体を含有する有機重合体組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、該有機重合体組成物から成形される成形品、および該成形品の製造方法を提供することにある。

本発明者は上記の目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、あらかじめ、陰イオン性界面活性剤を含む水性スラリー中にて二酸化チタン微粒子を分散処理した後、該二酸化チタン微粒子の全表面または表面の一部にリン酸カルシウムの被覆を形成することによって、耐久性のあるリン酸カルシウム被覆が得られ、この被覆が雑菌などを吸着する性質をもつことと多孔質であることから、二酸化チタンがもつ光触媒機能を損なうことなく、同時に有機重合体などの媒体に担持して使用する場合に該媒体の耐久性が飛躍的に高められることを見出し、本発明を完成するに至った。

かくして本発明によれば、二酸化チタン微粒子の表面の少なくとも一部に多孔質リン酸カルシウム被覆層が形成されてなる粉体からなり、該多孔質リン酸カルシウム被覆層と、二酸化チタン微粒子との少なくとも界面に陰イオン性界面活性剤が存在することを特徴とする環境浄化用光触媒粉体が提供される。

さらに本発明によれば、陰イオン性界面活性剤を含む水性スラリー中において二酸化チタン微粒子を分散処理し、次いで、該二酸化チタン微粒子の表面の少なくとも一部に多孔質リン酸カルシウムの被覆層を形成することを特徴とする環境

浄化用光触媒粉体の製造方法が提供される。

さらに本発明によれば、有機重合体と、組成物全重量に基づき0.01～80重量%の上記環境浄化用光触媒粉体とからなる重合体組成物が提供される。

さらに本発明によれば、上記重合体組成物を成形してなる環境浄化機能を有する重合体成形品が提供される。

さらに本発明によれば、上記重合体組成物を押出機中にて混練し、該押出機より押出し成形することからなる環境浄化機能を有する重合体成形品の製造方法が提供される。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の環境浄化用光触媒粉体は、二酸化チタン微粒子と、その表面の少なくとも一部に形成された多孔質リン酸カルシウムの被覆層との少なくとも界面に陰イオン性界面活性剤が存在することを特徴としている。陰イオン性界面活性剤は、通常は、二酸化チタン微粒子と、その表面に形成された多孔質リン酸カルシウムの被覆層との界面に存在するのみならず、多孔質リン酸カルシウムの被覆層の中にも存在する。そのような環境浄化用光触媒粉体の製造に用いられる二酸化チタン微粒子は、光触媒として高性能である点で、結晶形がアナターゼを主成分とするものが好ましい。

本発明において用いる二酸化チタン微粒子はその一次粒子の平均粒径が0.001～0.2ミクロンであることが好ましい。平均粒径が0.001ミクロンを下回ると効率よく生産するのが困難であり実用的でない。逆に、平均粒径が0.2ミクロンを超えると光触媒としての性能が大幅に減じる。より好ましい一次粒子の平均粒径は0.005～0.1ミクロンである。

また、本発明において用いる二酸化チタンは基本的には光触媒能を有するのであれば、その製法は格別限定されるものではないが、一次粒子分散性に優れていることから、ハロゲン化チタンを原料とし気相反応、すなわち気相酸化および/または気相加水分解反応により製造された一次分散粒子が好ましい。ここでいう一次分散粒子とは、例えば透過型電子顕微鏡を用いて粒子を観察した場合に、粒

子同士の凝集が少ない状態を指す。

本発明の環境浄化用光触媒粉体を製造するには、前記二酸化チタン微粒子を多孔質リン酸カルシウムで被覆処理する工程に先立ち、あらかじめ陰イオン性界面活性剤を含む水性スラリー中において二酸化チタンの分散処理を行う。ここでいう「陰イオン性界面活性剤」とは、比較的低濃度で著しい表面活性を示し、特に界面現象の調節に用いられるものの内で、水溶液中で電離して活性剤の主体が陰イオンとなるものを指す。

陰イオン性界面活性剤の具体例としては、脂肪酸ソーダ石鹼、オレイン酸カリ石鹼、アルキルエーテルカルボン酸塩などのカルボン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム、高級アルコール硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムなどの硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルカンスルホン酸ナトリウム、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩などのスルホン酸塩、アルキルリン酸カリウム塩、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸などがあげられる。これらは単独で用いてもよいし、あるいは複数を組み合わせて用いてもよい。

陰イオン性界面活性剤を含むスラリーで前処理することによって、多孔質リン酸カルシウムの被覆層を形成する工程において、リン酸カルシウムの析出反応速度が向上し、その析出が短時間に完了する。また、陰イオン性界面活性剤が界面に存在することによって、リン酸カルシウム被覆層の二酸化チタン微粒子に対する付着力が向上する。

陰イオン性界面活性剤を含有する水性スラリー中の該界面活性剤の量は、二酸化チタン100重量部に対して、好ましくは0.02～20重量部、より好ましくは1～10重量部使用される。陰イオン性界面活性剤の相対量が0.02重量部を下回ると界面活性剤としての効果が現れ難く、多孔質リン酸カルシウムの付着力ひいては耐久性が低下する。一方、20重量部を上回ると添加量に応じた効



が出なくなり経済的にも実用的でなくなる。

陰イオン性界面活性剤を含有する水性スラリー中にて分散処理を行った後、二酸化チタン微粒子の表面の少なくとも一部に多孔質リン酸カルシウムの被覆を形成する。多孔質リン酸カルシウムの被覆を形成するには、通常、少なくともカルシウムイオンとリン酸イオンを含む疑似体液と二酸化チタン微粒子を接触させて微粒子表面にリン酸カルシウムを析出させる方法が採られる。

ここで用いる疑似体液とは、リン酸三カルシウム  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  をはじめとする種々の示性式で表されるリン酸カルシウム化合物を与える加工液であり、例えば  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2$  と  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  または  $\text{NaF}$  などを水に溶かすことによってこの加工液は調製される。また、 $\text{HCl}$  や  $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$  などにより  $\text{pH}$  を 7 ～ 8、特に 7.4 に調整することが好ましい。ここで用いる疑似体液の  $\text{Ca}^{2+}$  イオン濃度は 0.1 ～ 50 mM、リン酸イオン濃度は 0.1 ～ 20 mM であることが望ましい。 $\text{Ca}^{2+}$  イオンおよびリン酸イオンの濃度がこれにより希薄であるとリン酸カルシウムの析出に時間がかかり、逆にこれより濃度が高いと生成が急激に起きすぎてしまい、多孔質度や膜厚の制御が難しくなる。

生成される多孔質リン酸カルシウムは、リン酸イオンおよびカルシウムイオンからなる多孔質リン酸カルシウムであればいずれでもよい。これらは  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$  を基本単位とする化合物であって、その具体例としては、第三リン酸カルシウム  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、ヒドロキシアパタイト  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、第二リン酸カルシウム・2水塩  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、オクタカルシウムホスフェート  $\text{Ca}_8\text{H}_7(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、テトラカルシウムホスフェート  $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$  などが含まれる。これらの中でも、ヒドロキシアパタイトが好ましく、特にアモルファス状のヒドロキシアパタイトがより好ましい。また、被覆形態についても特に問わないが二酸化チタン表面をできるだけ均一に被覆することが好ましい。

二酸化チタン微粒子表面に析出した多孔質リン酸カルシウムの量は、二酸化チタン重量に基づき 0.01 ～ 50 重量%程度であることが好ましい。多孔質リン

酸カルシウムの量が過少であると、多孔質リン酸カルシウムによる有害物質、悪臭源物質などの吸着量が低下するので、それらの物質の分解除去効率が低下し、また、光触媒粉体の担持媒体の劣化を招き、光触媒機能の持続性が低下する。また、その量が過大であると二酸化チタンの光触媒機能が十分に発現し難い。

最終的に多孔質リン酸カルシウムによる被覆処理が終了した二酸化チタンスラリーは乾燥され、環境浄化用光触媒粉体が得られる。

本発明の環境浄化用光触媒粉体は、その微粒子の表面に白金やロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、亜鉛などの金属が担持されたものであってもよい。そのような場合は化学物質の酸化分解速度がさらに大きくなり、殺菌、殺藻作用も大きくなる。また、金属の担持は、被覆処理前の原料二酸化チタン微粒子になされてもよい。

本発明の環境浄化用光触媒粉体は、微粒子表面を覆うリン酸カルシウム膜が多孔質であるため、細孔中に二酸化チタン表面が被覆されずに露出した部分が存在し、この部分において光照射下二酸化チタンによる環境浄化触媒作用を起こすことができる。すなわち、光の照射下に上記光触媒粉体によって生成した電子と正孔の酸化還元作用により、リン酸カルシウムによって吸着された悪臭源となる有機物質や空気中の有害物質あるいは水中に溶解している有機溶剤や農薬などの環境を汚染している有機化合物が容易に分解除去される。

また、上記方法によって得られた耐久性のある多孔質リン酸カルシウム膜が二酸化チタンと媒体との直接接触を防ぐため、環境浄化用光触媒粉体を有機繊維やプラスチックなどの有機重合体媒体に練り込みなどにより添加して使用する場合でも、繊維やプラスチック自身は分解などの劣化を生じ難く、長時間その光触媒効果を持続させることができる。

さらに、多孔質リン酸カルシウム膜が雑菌、蛋白質、アミノ酸、水中や空気中の細菌、ウイルス、悪臭源となる有機物質、窒素酸化物などを吸着する性質を持つため、吸着した雑菌などを、光の照射により二酸化チタンに生じる強力な酸化力によって確実にしかも効率よく死滅または分解することができる。光照射の光源としては、蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、UVランプ、水銀灯、キセノン

ランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプなどからの人工光や太陽光などを利用することができる。そして、光の照射によって二酸化チタンに生成した電子と正孔との酸化還元作用により、多孔質リン酸カルシウム膜が吸着した蛋白質やアミノ酸、細菌、ウイルスなどを迅速かつ連続的に分解除去することができる。

特に上記環境浄化用光触媒粉体を有機繊維やプラスチックなどの有機重合体媒体に練り込んでまたは埋め込んで使用した場合、上記有機繊維やプラスチックの分解を生じることなく、悪臭や $\text{NO}_x$ などの空気中有害物質、または水中に溶解している有機溶剤や農薬などの、環境を汚染している有機化合物を吸着し、蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、UVランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプなどからの人工光や太陽光の照射によって二酸化チタンに生成した電子と正孔の酸化還元作用によって迅速かつ連続的に分解除去することができる。しかも、光を照射するだけでそのような効果が得られるので、低コスト、省エネルギー的でかつメンテナンスフリーで利用できる。

二酸化チタン粒子としてその表面に白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、亜鉛などの金属を担持したものをを用いた場合には、その触媒作用により有機化合物の分解除去効果や殺菌、抗かび効果などの環境浄化効果が一層増大する。

本発明の環境浄化用光触媒粉体は、ポリエチレン、ナイロン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール、ビニルアセタール樹脂、ポリアセテート、ABS樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロース、セルロース誘導体、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリスチレン、尿素樹脂、フッ素樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂、セルロイド、キチン、澱粉シートなどのあらゆる種類の有機重合体からなる有機繊維やプラスチック成形品に適用可能であって、上記光触媒粉体と有機重合体とからなる組成物を成形することによって環境浄化機能を有する重合体成形品が得られる。一般に、有機繊維やプラスチック成

形品の製造工程において光触媒粉体が練り込み、埋め込みなどの手段によって担持される。特に、押出機を用いて有機重合体と光触媒粉体とを混練し、押出成形することによって環境浄化機能を有する重合体成形品を得ることが好ましい。光触媒粉体と有機重合体からなる重合体組成物中の光触媒粉体の濃度は、該重合体組成物の重量に基づき、通常0.01～80重量%、好ましくは1～50重量%である。

以下、実施例によって本発明の環境浄化用光触媒粉体を具体的に説明する。

なお、各実施例および比較例において、光活性度は次の方法により測定した。加藤らの研究（工業化学雑誌、63, 5, 748-750（1960））を参照して、容量約100mLの密閉耐熱ガラス製反応容器にテトラリン20mLと二酸化チタン0.02gを封入し、 $O_2$ 雰囲気下、反応温度を一定（40.1℃）に維持して、紫外線を照射し、テトラリンの液相酸化反応による酸素吸収速度を求めた。すなわち、反応器内の所定時間ごとの圧力を差圧計により読み取り、その圧力変化（単位：mmH<sub>2</sub>O/分）を酸素吸収速度とし、光活性度の目安とした。

#### 実施例 1

250Lの純水の中に市販のポリカルボン酸型高分子界面活性剤（花王（株）製ポイズ530）を600g添加し、そこへ二酸化チタン超微粒子（昭和タイタニウム（株）製F4、一次粒子の平均粒径0.03ミクロン）12kgを投入して分散処理を行った。

別に、純水中にNaCl、NaHPO<sub>4</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、KCl、MgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>を添加し、二酸化チタンスラリーと混合した後のNa<sup>+</sup>が139mM、K<sup>+</sup>が2.8mM、Ca<sup>2+</sup>が1.8mM、Mg<sup>2+</sup>が0.5mM、Cl<sup>-</sup>が144mM、HPO<sub>4</sub><sup>-</sup>が1.1mMとなるように調製した疑似体液を350L作製した。前記方法によって得た二酸化チタンスラリー250Lと疑似体液350Lとを混合し、さらに温度を40℃に維持して24時間保持した。なお、4時間経過時にリン酸カルシウムの析出量を分析したところ、最終的に析出した量の約90重量%が析出したことが確認された。その後、スラリーを乾燥して10

kg の環境浄化用光触媒粉体を取得した。この析出物を分析したところ、ヒドロキシアパタイトを含むリン酸カルシウムであった。

得られた環境浄化用光触媒粉体を用い、テトラリンの酸化反応を利用した光活性度を測定したところ 10.0 (mmH<sub>2</sub>O/分) と光触媒能が高いことがわかった。次に、この粉体 1 kg とポリエチレンテレフタレート樹脂とから、市販の二軸混練押し出し機 ((株) テクノベル製 KZW15-30MG) にて二酸化チタン濃度 40 重量% のコンパウンドを製造した。得られたコンパウンドは着色もなく樹脂の劣化も認められなかった。

#### 実施例 2

陰イオン性界面活性剤としてアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム (花王 (株) ペレックス NB-L) を用いた他は実施例 1 と同一の方法で環境浄化用光触媒粉体を得、さらに該粉体とポリエチレンテレフタレート樹脂とから二酸化チタン濃度 20 重量% のコンパウンドを作製した。得られた粉体の光活性度は 10.3 であった。また、コンパウンドには実施例 1 と同様に着色が認められなかった。

#### 実施例 3

陰イオン性界面活性剤としてヘキサメタリン酸ナトリウム (純正化学 (株) 製 特級試薬) を用いた他は実施例 1 と同一の方法で環境浄化用光触媒粉体を得、さらに該粉体とポリエステル樹脂とから二酸化チタン濃度 20 重量% のコンパウンドを作製した。得られた粉体の光活性度は 10.9 (mmH<sub>2</sub>O/分) であった。また、コンパウンドには同様に着色が認められなかった。

#### 実施例 4

二酸化チタン微粒子として一次粒子の平均粒径が 0.06 ミクロンのもの (昭和タイタニウム (株) 製 F2) を用いた他は実施例 1 と同一の方法で環境浄化用光触媒粉体を得た。得られた粉体の光活性度は 9.8 (mmH<sub>2</sub>O/分) であった。また、実施例 1 と同様に該粉体とポリエチレンテレフタレート樹脂とから二酸化チタン濃度 30 重量% のコンパウンドを作製したが着色は認められなかった。

### 実施例 5

実施例 1 において二酸化チタンスラリーと疑似体液との混合後の  $\text{Ca}^{2+}$  が 0.9 mM、 $\text{HPO}_4^-$  が 9.6 mM となるように疑似体液の組成を調製した他は実施例 1 と同一の手順にて環境浄化用光触媒粉体を得、さらに該粉体とポリエステル樹脂とから二酸化チタン濃度 25 重量%のコンパウンドを作製した。得られた粉体の光活性度は 11.1 ( $\text{mmH}_2\text{O}/\text{分}$ ) であった。またコンパウンドには同様に着色が認められなかった。

### 比較例 1

実施例 1 において陽イオン性界面活性剤であるラウリルトリメチルアンモニウムクロライド（花王（株）コータミン 24 P）を用いた他は実施例 1 と同様の方法で二酸化チタンを主成分とする粉体を得た。この粉体の光活性度は 10.2 ( $\text{mmH}_2\text{O}/\text{分}$ ) であった。しかし、これを用いて実施例 1 と同様のコンパウンドを作製したところ着色が認められた。

### 比較例 2

実施例 1 において界面活性剤の添加を行わずに二酸化チタンスラリーを 250 L 調製した。その後、実施例 1 に記載したと同一のイオン濃度となるように疑似体液を調製し、二酸化チタンスラリーと混合した。さらに 40℃で 24 時間加熱処理を行った。24 時間加熱後においてもリン酸カルシウムの析出は完全には終了していなかった。生成物を乾燥して二酸化チタンを主成分とする粉体を得た。この粉体の光活性度は 11.5 ( $\text{mmH}_2\text{O}/\text{分}$ ) であった。次に実施例 1 と同様に該粉体とポリエチレンテレフタレート樹脂とからコンパウンドを作製しようと試みたが、着色するとともに樹脂の劣化が認められた。

### 比較例 3

600 L の純水の中に二酸化チタン超微粒子（昭和タイタニウム（株）製 F 4、一次粒子の平均粒径 0.03 ミクロン）12 kg を投入して攪拌後、アルミン酸ナトリウム水溶液（昭和電工（株）製 SA 2019）1800 g を添加し、温度を 40℃に保持した状態を保ったまま 0.3 M 硫酸を滴下し、pH 値が 7.5 になるように処理を行った。次いで、このスラリーを乾燥して二酸化チタンを主

成分とし酸化アルミで被覆処理された粉体を得た。この粉体の光活性度は8.5 (mmH<sub>2</sub>O/分) と低かった。また、この粉体を用いて実施例1と同様のコンパウンドを得たが着色が認められた。

#### 産業上の利用可能性

本発明の環境浄化用光触媒粉体によれば、雑菌、蛋白質、アミノ酸、水中や空気中の細菌、ウイルス、悪臭源となる有機物質、窒素酸化物などが多孔質リン酸カルシウムによって良好に吸着され、そして吸着した雑菌などは、光の照射により二酸化チタンに生じる強力な酸化力によって確実にしかも効率よく死滅または分解することができる。従って、悪臭の除去や、空気中の有害物質または汚れの分解除去、排水処理や浄化処理、抗菌や防かびなど、環境の浄化を効率的かつ経済的で安全に行うことができる。特に有機繊維やプラスチック成形品などの有機重合体成形品中に練り込み、または埋め込みなどにより担持せしめて使用した場合において、重合体媒体の劣化を生じることなく耐久性に優れた光触媒作用を示す。

## 請求の範囲

1. 二酸化チタン微粒子の表面の少なくとも一部に多孔質リン酸カルシウムの被覆層が形成されてなる粉体からなり、該多孔質リン酸カルシウムの被覆層と、二酸化チタン微粒子との少なくとも界面に陰イオン性界面活性剤が存在することを特徴とする環境浄化用光触媒粉体。
2. 二酸化チタン微粒子は、その一次粒子の平均粒径が0.001～0.2ミクロンである請求項1に記載の環境浄化用光触媒粉体。
3. 二酸化チタン微粒子が、ハロゲン化チタンを原料とする気相反応により製造された一次分散粒子よりなる粉体である請求項1または請求項2に記載の環境浄化用光触媒粉体。
4. 多孔質リン酸カルシウムの量が、二酸化チタン微粒子重量に基づき0.01～50重量%である請求項1～請求項3のいずれかに記載の環境浄化用光触媒粉体。
5. 陰イオン性界面活性剤を含む水性スラリー中において二酸化チタン微粒子を分散処理し、次いで、該二酸化チタン微粒子の表面の少なくとも一部に多孔質リン酸カルシウムの被覆を形成することを特徴とする環境浄化用光触媒粉体の製造方法。
6. 二酸化チタン微粒子の分散処理に用いる水性スラリーが、二酸化チタン100重量部に対して0.02～20重量部の陰イオン性界面活性剤を含む請求項5に記載の環境浄化用光触媒粉体の製造方法。
7. 二酸化チタン微粒子は、その一次粒子の平均粒径が0.001～0.2ミクロンである請求項5または請求項6に記載の環境浄化用光触媒粉体の製造方法。
8. 二酸化チタン微粒子が、ハロゲン化チタンを原料とする気相反応により製造された一次分散粒子よりなる粉体である請求項5～請求項7のいずれかに記載の環境浄化用光触媒粉体の製造方法。
9. 少なくともカルシウムイオンおよびリン酸イオンを含む疑似体液と二酸化チタン微粒子とを接触させることによって、二酸化チタン微粒子の表面の少なく



とも一部に多孔質リン酸カルシウムを析出させ、その被覆を形成する請求項5～請求項8のいずれかに記載の環境浄化用光触媒粉体の製造方法。

10. 疑似体液中のカルシウムイオン濃度が0.1～50mM、リン酸イオン濃度が0.1～20mMである請求項9に記載の環境浄化用光触媒粉体の製造方法。

11. 有機重合体と、組成物全重量に基づき0.01～80重量%の請求項1～4のいずれかに記載の環境浄化用光触媒粉体とからなる重合体組成物。

12. 請求項11に記載の重合体組成物を成形してなる環境浄化機能を有する重合体成形品。

13. 請求項11に記載の重合体組成物を押出機中にて混練し、該押出機より押出成形することからなる環境浄化機能を有する重合体成形品の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>6</sup> B01J35/02, B01J31/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>6</sup> B01J35/02, B01J31/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1998	Jitsuyo Shinan Keisai Koho	1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-254139, A (K.K. Shinshuu Ceramics), 13 September, 1994 (13. 09. 94), Claims (Family: none)	1-13
A	JP, 8-94502, A (Shigeru Tanaka), 12 April, 1996 (12. 04. 96), Claims (Family: none)	1-13
PA	JP, 10-244166, A (Director General Agency of Industrial Science and Technology), 14 September, 1998 (14. 09. 98), Claims (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
23 March, 1999 (23. 03. 99)

Date of mailing of the international search report  
6 April, 1999 (06. 04. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/05959

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> B01J 35/02, B01J 31/38

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> B01J 35/02, B01J 31/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-1998
日本国登録実用新案公報	1994-1998
日本国実用新案掲載公報	1996-1998

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-254139, A (株式会社信州セラミックス) 13. 9月. 1994 (13. 09. 94), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-13
A	JP, 8-94502, A (田中 茂) 12. 4月. 1996 (12. 04. 96), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-13
PA	JP, 10-244166, A (工業技術院長) 14. 9月. 1998 (14. 09. 98), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 03. 99

国際調査報告の発送日

06.04.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
関 美 祝

4D 9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3421